

PCT/JP00/05053

28.07.00

日本国特許庁
PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日
Date of Application:

2000年 4月26日

RECD 12 SEP 2000

WIPO PCT

出願番号
Application Number:

特願2000-126566

出願人
Applicant(s):

株式会社ブリヂストン

**PRIORITY
DOCUMENT**
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

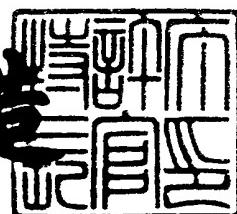
コ P00/05053

木下

2000年 9月 1日

特許長官
Commissioner,
Patent Office

及川耕造



出証番号 出証特2000-3069195

【書類名】 特許願
【整理番号】 BRP-00017
【提出日】 平成12年 4月26日
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 H01M 10/00
【発明者】
【住所又は居所】 東京都武蔵村山市中藤3-36-5
【氏名】 大月 正珠
【発明者】
【住所又は居所】 埼玉県所沢市下安松1045-2-203
【氏名】 遠藤 茂樹
【発明者】
【住所又は居所】 埼玉県所沢市東町11-1-906
【氏名】 萩野 隆夫
【特許出願人】
【識別番号】 000005278
【氏名又は名称】 株式会社ブリヂストン
【代理人】
【識別番号】 100079049
【弁理士】
【氏名又は名称】 中島 淳
【電話番号】 03-3357-5171
【選任した代理人】
【識別番号】 100084995
【弁理士】
【氏名又は名称】 加藤 和詳
【電話番号】 03-3357-5171
【選任した代理人】
【識別番号】 100085279

【弁理士】

【氏名又は名称】 西元 勝一

【電話番号】 03-3357-5171

【選任した代理人】

【識別番号】 100099025

【弁理士】

【氏名又は名称】 福田 浩志

【電話番号】 03-3357-5171

【先の出願に基づく優先権主張】

【出願番号】 平成11年特許願第214814号

【出願日】 平成11年 7月29日

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 006839

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9705796

【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 非水電解液電池

【特許請求の範囲】

【請求項1】 正極と、リチウムを吸蔵・放出可能な負極と、リチウムイオン及び100°C以上に引火点を有するホスファゼン誘導体を含有する非水電解液と、を有することを特徴とする非水電解液電池。

【請求項2】 非水電解液の25°Cにおける粘度が、10mPa·s(cP)以下である請求項1に記載の非水電解液電池。

【請求項3】 非水電解液が、更に、非プロトン性有機溶媒を含有する請求項1又は2に記載の非水電解液電池。

【請求項4】 非プロトン性有機溶媒が、環状エステル化合物である請求項3に記載の非水電解液電池。

【請求項5】 環状エステル化合物が、エチレンカーボネートを含む請求項4に記載の非水電解液電池。

【請求項6】 非水電解液が、LiPF₆を含み、非水電解液におけるホスファゼン誘導体の含有量が、2.5体積%を超える請求項5に記載の非水電解液電池。

【請求項7】 環状エステル化合物が、γ-ブチロラクトンを含む請求項4に記載の非水電解液電池。

【請求項8】 非プロトン性有機溶媒の25°Cにおける粘度が、5mPa·s(cP)以下である請求項3から7のいずれかに記載の非水電解液電池。

【請求項9】 ホスファゼン誘導体が、下記一般式(1)及び下記一般式(2)のいずれかで表される請求項1から8のいずれかに記載の非水電解液電池。

一般式(1)

【化1】



但し、一般式(1)において、R¹、R²、及び、R³は、一価の置換基又はハロゲン元素を表す。Xは、炭素、ケイ素、ゲルマニウム、スズ、窒素、リン、ヒ素、アンチモン、ビスマス、酸素、イオウ、セレン、テルル、及び、ポロニウムからなる群から選ばれる元素の少なくとも1種を含む有機基を表す。Y¹、Y²、及び、Y³は、2価の連結基、2価の元素、又は、単結合を表す。

一般式(2)



但し、一般式(2)において、R⁴は、一価の置換基又はハロゲン元素を表す。nは、3～15を表す。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、引火の危険性がなく、かつ、短絡時に破裂、発火等の危険性もないため、安全性に優れ、高電圧・高放電容量等の優れた電池性能も同時に達成し、特に、安全性が必要とされる各種の分野において好適に用いられる非水電解液電池に関する。

【0002】

【従来の技術】

従来、特に、パソコン・VTR等のAV・情報機器のメモリーバックアップやそれらの駆動電源用の二次電池としては、ニカド電池が主流であった。近年、高電圧・高エネルギー密度という利点を有し、かつ、優れた自己放電性を示すことから、ニカド電池に代替するものとして非水電解液電池が非常に注目され、種々の開発が試みられて、その一部は商品化されている。

【0003】

前記非水電解液電池の負極を形成する材料としては、アルカリ金属（特に、リチウム金属やリチウム合金）が多用されている。これらは、水系の電解液とは激しく反応するため、電解液としては、非プロトン性有機溶媒等が使用されている。

【0004】

しかし、前記非水電解液電池は、前述のように高性能ではあるものの、安全性において以下のように問題があった。

先ず、非水電解液電池の負極材料として用いられるアルカリ金属（特にリチウム金属やリチウム合金等）を用いた場合には、該アルカリ金属は、水分に対して非常に高活性であるため、例えば電池の封口が不完全で水分が侵入した際等には、負極材料と水とが反応して水素が発生したり、発火して電解液に引火し、電解液表面に炎が燃え広がるため、危険性が高いという問題があった。

【0005】

また、リチウム金属は低融点（約170℃）であるため、短絡時等に大電流が急激に流れると、電池が異常に発熱し、このため電池が溶融する等の非常に危険な状況を引き起こすという問題があった。

更に、電池の発熱につれ、前述の有機溶媒をベースとする電解液が気化・分解してガスを発生したり、発生したガスによって電池の破裂が起こったり、発火して電解液に引火し、電解液表面に炎が燃え広がるため、危険性が高いという問題があった。

【0006】

前記問題を解決するため、例えば、筒形電池において、電池の短絡時・過充電時に温度が上がって電池内部の圧力が上昇した際に、安全弁が作動すると同時に電極端子を破断させることにより、該筒型電池に、所定量以上の過大電流が流れることを抑止する機構を電池に設けた技術が提案されている（日刊工業新聞社、「電子技術」1997年39巻9号）。

【0007】

しかし、前記機構が常に正常に作動すると信頼できるわけではなく、正常に作動しない場合には、過大電流による発熱が大きくなり、危険な状態となることが懸念されるため問題が残る。

【0008】

前記問題を解決するためには、前述のように安全弁等の付帯的部品を設けることによる安全対策ではなく、根本的に安全性の高い電池材料を用いることにより、水系電解液電池である鉛電池やニカド電池と同等の安全性を確保し得る非水電

解液電池の開発が要求されていた。

【0009】

前記要求に応えるため、特開平6-013108号公報において、本出願人は、電解液として25°Cの粘度が300mPa・s(cP)以下のホスファゼン誘導体にリチウム塩を溶解した溶液を使用した非水電解液電池を提案した。

【0010】

前記非水電解液電池においては、比較的低温での電解液の気化・分解や発火等の危険性が少なく、かつ、優れた電池性能を発揮することができる。

しかし、該非水電解液電池の安全性に対する要求は、日々高まり、特に、自動車等に用いられる電池としては、前記電解液の気化・分解や発火等の危険性の外、発火により火源が生じた場合に燃え広がりにくい性質である、耐引火性等の特性をも含めたより高度の安全性が日々要求され続けている。

【0011】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、前記従来における諸問題を解決、又は、諸要求に応え、以下の目的を達成することを課題とする。即ち、本発明は、引火の危険性がなく、短絡時に破裂・発火等の危険性もないため安全性に優れ、非水電解液の界面抵抗が低く、非水電解液の低温放電特性に優れ、高電圧・高放電容量等の優れた電池性能も同時に達成した非水電解液電池を提供することを目的とする。

【0012】

【課題を解決するための手段】

- 前記課題を解決するための手段としては、以下の通りである、即ち、
- <1> 正極と、リチウムを吸蔵・放出可能な負極と、リチウムイオン及び100°C以上に引火点を有するホスファゼン誘導体を含有する非水電解液と、を有することを特徴とする非水電解液電池である。
 - <2> 非水電解液の25°Cにおける粘度が、10mPa・s(cP)以下である前記<1>に記載の非水電解液電池である。
 - <3> 非水電解液が、更に、非プロトン性有機溶媒を含有する前記<1>又は<2>に記載の非水電解液電池である。

【0013】

<4> 非プロトン性有機溶媒が、環状エステル化合物である前記<3>に記載の非水電解液電池である。

<5> 環状エステル化合物が、エチレンカーボネートを含む前記<4>に記載の非水電解液電池である。

<6> 非水電解液が、LiPF₆を含み、非水電解液におけるホスファゼン誘導体の含有量が、2.5体積%を超える前記<5>に記載の非水電解液電池である。

【0014】

<7> 環状エステル化合物が、 γ -ブチロラクトンを含む前記<4>に記載の非水電解液電池である。

<8> 非プロトン性有機溶媒の25°Cにおける粘度が、5mPa·s(cP)以下である前記<3>から<7>のいずれかに記載の非水電解液電池である。

<9> ホスファゼン誘導体が、下記一般式(1)及び下記一般式(2)のいずれかで表される前記<1>から<8>のいずれかに記載の非水電解液電池である。

一般式(1)

【0015】

【化2】



【0016】

但し、一般式(1)において、R¹、R²、及び、R³は、一価の置換基又はハロゲン元素を表す。Xは、炭素、ケイ素、ゲルマニウム、スズ、窒素、リン、ヒ素、アンチモン、ビスマス、酸素、イオウ、セレン、テルル、及び、ポロニウムからなる群から選ばれる元素の少なくとも1種を含む有機基を表す。Y¹、Y²、及び、Y³は、2価の連結基、2価の元素、又は、単結合を表す。

【0017】

一般式（2）

$$(P N R^4_2)_n$$

但し、一般式（2）において、 R^4 は、一価の有機基を表す。nは、3～15を表す。

【0018】

【発明の実施の形態】

本発明の非水電解液電池は、正極と、負極と、非水電解液と、を有し、必要に応じてその他の部材を有する。

【0019】

[正極]

前記正極の材料としては、特に制限はなく、公知の正極材料から適宜選択して使用できる。例えば、 V_2O_5 、 V_6O_{13} 、 MnO_2 、 MoO_3 、 $LiCoO_2$ 、 $LiNiO_2$ 、 $LiMn_2O_4$ 等の金属酸化物、 TiS_2 、 MoS_2 等の金属硫化物、ポリアニリン等の導電性ポリマー等が好適に挙げられ、これらの中でも、高容量で安全性が高く電解液の濡れ性に優れる点で、 $LiCoO_2$ 、 $LiNiO_2$ 、 $LiMn_2O_4$ が特に好適である。これらの材料は、1種単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。

【0020】

前記正極の形状としては、特に制限はなく、電極として公知の形状の中から適宜選択することができる。例えば、シート状、円柱形状、板状形状、スパイラル形状等が挙げられる。

【0021】

[負極]

前記負極の材料としては、リチウムを吸蔵・放出可能であれば特に制限はなく、公知の負極材料から適宜選択して使用できる。例えば、リチウムを含む材料、具体的には、リチウム金属自体、リチウムと、アルミニウム、インジウム、鉛、又は、亜鉛等との合金、リチウムをドープした黒鉛等の炭素材料等が好適に挙げられ、これらの中でも、安全性がより高い点で、黒鉛等の炭素材料が好ましい。

これらの材料は、1種単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。

前記負極の形状としては、特に制限はなく、前記正極の形状と同様の公知の形状から適宜選択することができる。

【0022】

[非水電解液]

前記非水電解液は、リチウムイオン及び100°C以上に引火点を有するホスファゼン誘導体を含有し、必要に応じてその他の成分を含む。

【0023】

—リチウムイオン—

前記リチウムイオンのイオン源としては、特に制限はないが、例えば、LiC₁O₄、LiBF₄、LiPF₆、LiCF₃SO₃、及び、LiAsF₆、LiC₄F₉SO₃、Li(CF₃SO₂)₂N、Li(C₂F₅SO₂)₂N等のリチウム塩が好適に挙げられる。これらは、1種単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。

【0024】

前記リチウム塩の前記非水電解液に対する配合量としては、前記非水電解液（溶媒成分）1kgに対し、0.2~1モルが好ましく、0.5~1モルがより好ましい。

前記配合量が、0.2モル未満の場合には、非水電解液の十分な導電性を確保することができず、充放電特性に支障をきたすことがある一方、1モルを超える場合には、非水電解液の粘度が上昇し、前記リチウムイオン等の十分な移動度が確保できないため、前述と同様に非水電解液の十分な導電性を確保できず、充放電特性に支障をきたすことがある。

【0025】

—ホスファゼン誘導体—

前記ホスファゼン誘導体は、常温（25°C）で液状である。前記非水電解液が、ホスファゼン誘導体を含有する理由としては、以下の通りである。

従来より非水電解液に用いられている非プロトン性有機溶媒をベースとした電解液は、負極の材料（リチウムを含む材料）が低融点（リチウム金属の融点：約

170°C)であることから、短絡時等に大電流が急激に流れ、電池が異常に発熱した際に、気化・分解して、ガスが発生したり、発生したガスにより電池の破裂・発火が起こり、引火して電解液表面に燃え広がる危険性が高い。

【0026】

例えば、無機化合物を正極、リチウム金属を負極、非プロトン性有機溶媒等の有機溶媒にリチウム塩を溶解した溶液を電解液として単三型の筒形電池を作製し、この電池の両極を外部短絡させた場合には、150°C以上の発熱が生じて、電池の破裂・発火が起こり引火して電解液表面に燃え広がることがある。

【0027】

一方、前記非水電解液が、ホスファゼン誘導体を含有する場合には、比較的低温において、電解液の気化・分解によるガスの発生や、発生したガスによる電池の破裂・発火が抑制されるため、引火して電解液表面に燃え広がる危険性を低下させることが可能となる。又、電解液に、前記非プロトン性有機溶媒を含む場合であっても、非プロトン性有機溶媒は、ホスファゼン誘導体と共に存するため、燃焼し難くなり、破裂、発火、引火を抑制することが可能となる。

【0028】

又、従来より、ポリホスファゼン（メトキシエトキシエトキシポリホスファゼンやオリゴエチレンオキシポリホスファゼンなどの固体ホスファゼン）を固体電解質として用いる全固体電池が知られている。

しかし、前記全固体電池の技術においては、難燃効果は非常に期待できるものの、イオン導電性が通常の液状電解質を用いた電池に比較して $1/1000 \sim 1/10000$ とかなり低いため、電池の用途が限られた低放電電流における使用にのみ限定される。また、優れたサイクル特性の達成は困難である。

【0029】

一方、前記ホスファゼン誘導体は常温で液状であるため、通常の液状電解質を用いた電池と同等の優れた導電性・サイクル特性を達成することができる。

【0030】

前記ホスファゼン誘導体は、100°C以上に引火点を有することが必要であり、150°C以上が好ましく、180°C以上がより好ましい。

100°C以上に引火点を有していれば、前記発火等が抑制され、また、仮に電池内部で発火等が生じても、引火して電解液表面に燃え広がる危険性を低下させることが可能となり、本発明の効果を有效地に奏すことができる。

【0031】

尚、本発明において引火点とは、具体的には、物質表面に炎が広がり、少なくとも該物質表面の75%を覆う温度をいう。引火点は、空気と可燃性混合物を形成する傾向度を見る尺度となるものであり、本発明においては、以下のミニフラッシュ法により測定した値を用いた。

【0032】

--ミニフラッシュ法--

密閉したカップ方式で、4mlの小さな測定チャンバー、加熱カップ、フレーム、イグニッション部、及び、自動フレーム感知システムを備えた装置（自動引火測定器）（MINI FLASH、GRABNER INSTRUMENTS社製）を用意する。測定する試料1mlを加熱カップに入れ、カバーをし、カバー上部から加熱カップを加熱開始する。以降、一定間隔で試料温度を上昇させ、カップ内の蒸気と空気混合物へ一定温度間隔でイグニッションさせ、引火を検知する。引火が検知された時の温度を引火点と認定する。

【0033】

前記非水電解液の25°Cにおける粘度としては、10mPa・s(cP)以下が好ましい。

前記粘度が、10mPa・s(cP)を超える場合には、前記リチウム塩の好適な移動度を確保することができないため、非水電解液の導電性が不十分となり、充放電の際に支障をきたすことがある。

【0034】

尚、本発明において、粘度は、粘度測定計（R型粘度計Model RE500-SL、東機産業（株）製）を用い、1rpm、2rpm、3rpm、5rpm、7rpm、10rpm、20rpm、及び、50rpmの各回転速度で120秒間ずつ測定し、指示値が50～60%となった時の回転速度を分析条件とし、その際の粘度を測定することによって求めた。

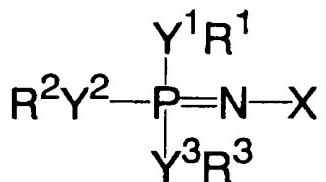
【0035】

前記ホスファゼン誘導体としては、非水電解液の導電性の点から、常温（25°C）において液状（液体）であれば特に制限はないが、例えば、下記一般式（1）で表される鎖状ホスファゼン誘導体、又は、下記一般式（2）で表される環状ホスファゼン誘導体が好適に挙げられる。

【0036】

一般式（1）

【化3】



一般式（1）

但し、一般式（1）において、R¹、R²、及び、R³は、一価の置換基又はハロゲン元素を表す。Xは、炭素、ケイ素、ゲルマニウム、スズ、窒素、リン、ヒ素、アンチモン、ビスマス、酸素、イオウ、セレン、テルル、及び、ポロニウムからなる群から選ばれる元素の少なくとも1種を含む有機基を表す。Y¹、Y²、及び、Y³は、2価の連結基、2価の元素、又は、単結合を表す。

【0037】

一般式（2）



但し、一般式（2）において、R⁴は、一価の置換基又はハロゲン元素を表す。nは、3～15を表す。

【0038】

一般式（1）において、R¹、R²、及び、R³としては、一価の置換基又はハロゲン元素であれば特に制限はなく、一価の置換基としては、アルコキシ基、アルキル基、カルボキシル基、アシル基、アリール基等が挙げられる。又、ハロゲン元素としては、例えばフッ素、塩素、臭素等が好適に挙げられる。これらの中でも、特に前記非水電解液の低粘度化の点で、アルコキシ基が好ましい。R¹～R³は、総て同一の種類の置換基でもよく、それらのうちのいくつかが異なる種

類の置換基でもよい。

【0039】

前記アルコキシ基としては、例えばメトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基等や、メトキシエトキシ基、メトキシエトキシエトキシ基等のアルコキシ置換アルコキシ基等が挙げられる。これらの中でも、 $R^1 \sim R^3$ としては、総てがメトキシ基、エトキシ基、メトキシエトキシ基、又は、メトキシエトキシエトキシ基が好適であり、低粘度・高誘電率の観点から、総てがメトキシ基又はエトキシ基であるのが特に好適である。

【0040】

前記アルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基等が挙げられる。

前記アシリル基としては、ホルミル基、アセチル基、プロピオニル基、ブチリル基、イソブチリル基、バレリル基等が挙げられる。

前記アリール基としては、フェニル基、トリル基、ナフチル基等が挙げられる。

。

【0041】

これらの置換基中の水素元素は、ハロゲン元素で置換されているのが好ましい

。

【0042】

一般式（1）において、 Y^1 、 Y^2 、及び、 Y^3 で表される基としては、例えば、 CH_2 基のほか、酸素、硫黄、セレン、窒素、ホウ素、アルミニウム、スカンジウム、ガリウム、イットリウム、インジウム、ランタン、タリウム、炭素、ケイ素、チタン、スズ、ゲルマニウム、ジルコニウム、鉛、リン、バナジウム、ヒ素、ニオブ、アンチモン、タンタル、ビスマス、クロム、モリブデン、テルル、ポロニウム、タングステン、鉄、コバルト、ニッケル等の元素を含む基が挙げられ、これらの中でも、 CH_2 基、及び、酸素、硫黄、セレン、窒素の元素を含む基等が好ましく、特に、硫黄、セレンの元素を含む基が好ましい。 $Y^1 \sim Y^3$ は、総て同一種類でもよく、いくつかが互いに異なる種類でもよい。

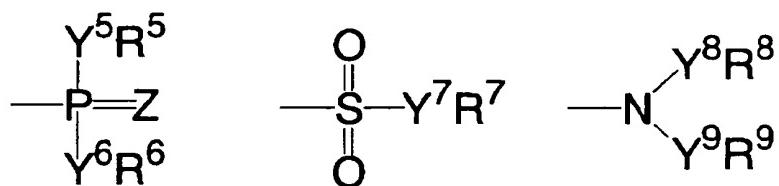
【0043】

一般式(1)において、Xとしては、有害性、環境等への配慮の観点からは、炭素、ケイ素、窒素、リン、酸素、及び、イオウからなる群から選ばれる元素の少なくとも1種を含む有機基が好ましく、以下の一般式(3)で表される構造を有する有機基がより好ましい。

【0044】

一般式(3)

【化4】



有機基 (A) 有機基 (B) 有機基 (C)

一般式(3)

但し、一般式(3)において、R⁵～R⁹は、一価の置換基又はハロゲン元素を表す。Y⁵～Y⁹は、2価の連結基、2価の元素、又は単結合を表し、Zは2価の基又は2価の元素を表す。

【0045】

一般式(3)において、R⁵～R⁹としては、一般式(1)におけるR¹～R³で述べたのと同様の一価の置換基又はハロゲン元素がいずれも好適に挙げられる。又、これらは、同一有機基内において、それぞれ同一の種類でもよく、いくつかが互いに異なる種類でもよい。R⁵とR⁶とは、及び、R⁸とR⁹とは、互いに結合して環を形成していくてもよい。

一般式(3)において、Y⁵～Y⁹で表される基としては、一般式(1)におけるY¹～Y³で述べたのと同様の2価の連結基又は2価の基等が挙げられ、同様に、硫黄、セレンの元素を含む基が特に好ましい。これらは、同一有機基内において、それぞれ同一の種類でもよく、いくつかが互いに異なる種類でもよい。

【0046】

一般式(3)において、Zとしては、例えば、CH₂基、CHR(Rは、アルキル基、アルコキシル基、フェニル基等を表す。以下同様。)基、NR基のほか、酸素、硫黄、セレン、ホウ素、アルミニウム、スカンジウム、ガリウム、イツトリウム、インジウム、ランタン、タリウム、炭素、ケイ素、チタン、スズ、ゲルマニウム、ジルコニウム、鉛、リン、バナジウム、ヒ素、ニオブ、アンチモン、タンタル、ビスマス、クロム、モリブデン、テルル、ポロニウム、タングステン、鉄、コバルト、ニッケル等の元素を含む基が挙げられ、これらの中でも、CH₂基、CHR基、NR基のほか、酸素、硫黄、セレンの元素を含む基が好ましく、特に、硫黄、セレンの元素を含む基が好ましい。

【0047】

一般式(3)において、有機基としては、特に効果的に耐引火性等を付与し得る点で、有機基(A)で表されるようなリンを含む有機基が特に好ましい。また、有機基が、有機基(B)で表されるようなイオウを含む有機基である場合には、非水電解液の小界面抵抗化の点で特に好ましい。

【0048】

前記一般式(2)において、R⁴としては、一価の置換基又はハロゲン元素であれば特に制限はなく、一価の置換基としては、アルコキシ基、アルキル基、カルボキシル基、アシル基、アリール基等が挙げられる。又、ハロゲン元素としては、例えば、前述のハロゲン元素が好適に挙げられる。これらの中でも、特に前記非水電解液を低粘度化し得る点で、アルコキシ基が好ましい。

該アルコキシ基としては、例えば、メトキシ基、エトキシ基、メトキシエトキシ基、プロポキシ基、フェノキシ基等が挙げられる。これらの中でも、メトキシ基、エトキシ基、メトキシエトキシ基が特に好ましい。

これらの置換基中の水素元素は、前述のようにハロゲン元素で置換されているのが好ましい。

【0049】

前記一般式(1)～(3)におけるR¹～R⁹、Y¹～Y³、Y⁵～Y⁹、Zを適宜選択することにより、非水電解液として使用に耐え得る適正な粘度や、混合に適する溶解性等を有する非水電解液の合成が可能となる。これらのホスファゼン誘

導体は、1種単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。

【0050】

例えば、前記一般式(2)において、 R^4 がプロポキシ基のホスファゼン誘導体の場合、25°Cにおける粘度が60 mPa·s(cP)で、非水電解液として好適な溶媒となり得る。又、この場合、リチウム塩の溶解性も、ホスファゼン誘導体1kgに対して約0.5モルまで可能であるため、該ホスファゼン誘導体は、一般的の有機溶媒系電解液と比べて遜色なく、非常に良好なりチウムイオン導電性を発揮し得る。

【0051】

前記ホスファゼン誘導体の前記非水電解液における配合量としては、2.5体積%を超えるのが好ましく、25~90体積%がより好ましく、50~75体積%が更に好ましい。

前記配合量が、25体積%未満の場合には、電池の破裂、発火を抑制する効果が十分でなくなることがある一方、90%を超える場合には、ホスファゼン誘導体を単独で用いた場合に近くなるため、非水電解質の粘度が増大し、リチウムイオン導電性が得難くなることがある。また、冰点以下の低温で使用した場合に性能不足となることがある。

【0052】

－その他の成分－

前記その他の成分としては、特に非プロトン性有機溶媒が好ましい。

前記非水電解液に、前記非プロトン性有機溶媒が含有されていれば、前記非水電解液の粘度を低下させ、非水電解液電池として最適なイオン導電性を達成することが容易になる。

【0053】

前記非プロトン性有機溶媒としては、特に制限はないが、例えば、エーテル化合物やエステル化合物等が挙げられる。具体的には、1,2-ジメトキシエタン、テトラヒドロフラン、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、 γ -ブチロラクトン等が好適に挙げられる。これらの中でも、エチレンカーボネートや γ -ブチロラクトン等の環状エステル化合物が、非水電解液の低粘度化の点で

好適である。これらは1種単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。

【0054】

尚、本発明において、前記環状エステル化合物が、エチレンカーボネートを含み、前記非水電解液が、 LiPF_6 を含む場合、本発明においては、非水電解液は、前述のホスファゼン誘導体の含有量の数値範囲の規定にかかわらず、より少ないホスファゼン誘導体の含有量でも優れた耐引火性効果を發揮し得る。即ち、かかる場合には、非水電解液におけるホスファゼン誘導体の含有量が、2.5体積%を超えると、好適に電池の破裂・発火等を抑制し得る。

【0055】

前記非プロトン性有機溶媒の25°Cにおける粘度は、5 mPa·s (cP) 以下であるのが好ましく、2.5 mPa·s (cP) 以下がより好ましい。

前記粘度が5 mPa·s (cP) 以下であれば、前記非水電解液の粘度を、容易に低下させることが可能となる。

【0056】

前記非プロトン性有機溶媒の前記非水電解液における配合量としては、体積分率で、10~75%が好ましく、25~50%がより好ましい。

前記配合量が、10%に満たない場合には、非水電解液を低粘度化できないことがある一方、75%を超える場合には、非水電解液の引火点が100°C未満となり、安全面で好ましくないことがある。

【0057】

[その他の部材]

前記その他の部材としては、非水電解液電池において、正負極間に、両極の接触による電流の短絡を防止する役割で介在させるセパレーターが挙げられる。

前記セパレーターの材質としては、両極の接触を確実に防止し得、かつ、電解液を通したり含んだりできる材料、例えば、ポリテトラフルオロエチレン、ポリプロピレン、ポリエチレン等の合成樹脂製の不織布、薄層フィルム等が好適に挙げられる。これらの中でも、厚さ20~50 μm程度のポリプロピレン又はポリエチレン製の微孔性フィルムが特に好適である。

【0058】

前記セパレーターのほか、前記その他の部材としては、通常電池に使用されている公知の各部材が好適に挙げられる。

【0059】

[非水電解液電池]

本発明の非水電解液電池の形態としては、特に制限はなく、コインタイプ、ボタンタイプ、ペーパータイプ、角型又はスパイラル構造の円筒型電池等、種々の公知の形態が好適に挙げられる。

前記スパイラル構造の場合、例えば、シート状の正極を作製して集電体を挟み、これに、負極（シート状）を重ね合わせて巻き上げる等により非水電解液電池を作製することができる。

以上より、本発明の非水電解液電池は、引火の危険性がなく、短絡時に破裂・発火等の危険性もないため安全性に優れ、非水電解液の界面抵抗が低く、低温放電特性に優れ、高電圧・高放電容量等の優れた電池性能も同時に達成した非水電解液電池である。

【0060】

【実施例】

以下、実施例と比較例を示し、本発明を具体的に説明するが、本発明は下記の実施例に何ら限定されるものではない。

なお、本実施例において、溶液の引火点及び粘度は、前述の自動引火測定器（MINIFLASH、GRABNER INSTRUMENTS社製）及び前述の粘度測定計（R型粘度計Model RE500-SL、東機産業（株）製）を用い、前述の方法によって測定した。

【0061】

(実施例1)

[電極の作製]

化学式 LiCoO_2 で表されるコバルト酸化物を正極活性物質として用い、 LiCoO_2 100部に対して、アセチレンブラック（導電助剤）を10部、テフロンバインダー（接着樹脂）を10部添加し、有機溶媒（酢酸エチルとエタノールとの50/50体積%混合溶媒）で混練した後、ロール圧延により厚さ100μ

m、幅40mmの薄層状の正極シートを作製した。

【0062】

その後、得られた正極シート2枚を用いて、表面に導電性接着剤を塗布した、厚さ25μmのアルミニウム箔（集電体）を挟み込み、これに厚さ25μmのセパレーター（微孔性フィルム：ポリプロピレン性）を介在させ、厚さ150μmのリチウム金属箔を重ね合わせて巻き上げ、円筒型電極を作製した。該円筒型電極の正極長さは約260mmであった。

【0063】

[電池の作製]

得られた円筒型電極を、単三型容器に収容し、ホスファゼン誘導体（鎖状E-O型ホスファゼン誘導体（前記一般式（1）において、Xが、一般式（3）で表される有機基（A）の構造であり、Y¹～Y³、及びY⁵～Y⁶が総て単結合であり、R¹～R³、及び、R⁵～R⁶が、総てエトキシ基であり、Zが酸素である化合物）、引火点：155℃、25℃における粘度：5.8mPa·s（cP））（1mL）にLiPF₆（リチウム塩）を0.5モル/kgの濃度で溶解させた非水電解液を注入して封口し、単三型リチウム電池を10本作製した。

【0064】

<測定・評価>

得られた電池について、20℃において、初期の電池特性（電圧、内部抵抗）を測定・評価した後、下記評価法によって充放電サイクル性能を測定・評価することにより、電池特性の評価を行い、更に、低温放電容量の測定によって低温放電特性を評価した。これらの結果及び非水電解液の粘度（mPa·s（cP））と引火点（℃）とを表1に示す。

【0065】

－充放電サイクル性能の評価法－

上限電圧4.5V、下限電圧3.0V、放電電流100mA、充電電流50mAの条件で、50サイクルまで充放電を繰り返した。この時の充放電の容量を、初期における充放電の容量と比較し、50サイクル後の容量減少率を算出した。合計3本の電池について、同様に測定・算出し、これらの平均値をとり、充放電

サイクル性能の評価とした。

【0066】

<低温放電特性の評価（低温放電容量の測定）>

得られた電池について、放電時の環境温度を、低温（-10°C、-20°C）とした外は、前記「充放電サイクル性能の評価法」と同様の条件で、50サイクルまで充放電を繰り返した。この時の低温における放電容量を、20°Cにおいて測定した放電容量と比較し、下記式より放電容量減少率を算出した。合計3本の電池について、同様に測定・算出し、これらの平均値をとり、低温放電特性の評価とした。結果を表1に示す。

式：放電容量減少率＝

$$100 - (\text{低温放電容量} / \text{放電容量}(20^\circ\text{C})) \times 100 (\%)$$

【0067】

(実施例2)

実施例1の電池の作製において、ホスファゼン誘導体（鎖状EO型ホスファゼン誘導体（前記一般式（1）において、Xが、一般式（3）で表される有機基（A）の構造であり、Y¹～Y³、及びY⁵～Y⁶が総て単結合であり、R¹～R³、及び、R⁵～R⁶が、総てエトキシ基であり、Zが酸素である化合物）の代わりに、ホスファゼン誘導体（鎖状MO型ホスファゼン誘導体（前記一般式（1）において、Xが、一般式（3）で表される有機基（A）の構造であり、Y¹～Y³、及びY⁵～Y⁶が総て単結合であり、R¹～R³、及び、R⁵～R⁶が、総てメトキシ基であり、Zが酸素である化合物）、引火点：150°C、25°Cにおける粘度：4.8 mPa·s (cP)）を用いた外は、実施例1と同様にして、電極材を作製し、電池を作製し、測定・評価を行った。これらの結果及び非水電解液の粘度（mPa·s (cP)）と引火点（°C）とを表1に示す。

【0068】

(実施例3)

実施例1の電池の作製において、非水電解液に、更に、エチレンカーボネート（非プロトン性有機溶媒、25°Cにおける粘度：2.0 mPa·s (cP)）を30体積%（非水電解液における体積分率）となるように配合した外は、実施例

1と同様にして、電極を作製し、電池を作製して、測定・評価を行った。これらの結果及び非水電解液の粘度 (mPa·s (cP)) と引火点 (°C) とを表1に示す。

【0069】

(実施例4)

実施例1の電池の作製において、非水電解液に、更に、 γ -ブチロラクトン（非プロトン性有機溶媒、25°Cにおける粘度：1.9 mPa·s (cP)）を50体積%（非水電解液における体積分率）となるように配合した外は、実施例1と同様にして、電極を作製し、電池を作製して、測定・評価を行った。これらの結果及び非水電解液の粘度 (mPa·s (cP)) と引火点 (°C) とを表1に示す。

【0070】

(比較例1)

実施例1の電池の作製において、ホスファゼン誘導体（鎖状EO型ホスファゼン誘導体（前記一般式（1）において、Xが、一般式（3）で表される有機基（A）の構造であり、Y¹～Y³、及びY⁵～Y⁶が総て単結合であり、R¹～R³、及び、R⁵～R⁶が、総てエトキシ基であり、Zが酸素である化合物）、引火点：155°C、25°Cにおける粘度：5.8 mPa·s (cP)）の代わりに、エチレンカーボネート及び炭酸ジエチルの混合物（体積比：エチレンカーボネート／炭酸ジエチル=1/1）（引火点：39°C）（1m1）を用いた外は、実施例1と同様にして電極を作製し、電池を作製して、測定・評価を行った。これらの結果及び非水電解液の粘度 (mPa·s (cP)) と引火点 (°C) とを表1に示す。

【0071】

【表1】

| 粘度 (mPa· s) | 電圧 (V) | 内部抵抗 (mΩ) | 50サイクル後の容量 減少率(%) | 引火点(℃) | 低温放電特性の評価(50サイクル後の容量減少率) | |
|-------------------|-----------|--------------|----------------------|--------|--------------------------|-----------------|
| | | | | | 放電時の温度: -10℃ | 放電時の温度: -20℃ |
| 実施例1 | 5.8 | 2.9 | 150 | 8 | 155(℃) | 40%以下 |
| 実施例2 | 4.8 | 2.9 | 140 | 5 | 150(℃) | 40%以下 |
| 実施例3 | 4.0 | 2.9 | 140 | 5 | 148(℃) | 40%以下 |
| 実施例4 | 3.0 | 2.8 | 140 | 4 | 101(℃) | 40%以下 |
| 比較例1 | 1.8 | 3.0 | 140 | 4 | 39(℃) | 50%以上 |
| | | | | | | 85%以上 |

【0072】

実施例1～4では、非水電解液の引火点が十分に高いため、本発明の非水電解液電池は、引火の危険性や短絡時の破裂・発火等の危険性がなく、安全性に優れることがわかる。特に、実施例3及び4においては、非水電解液の粘度が低いため、耐引火性のほか、非水電解液の導電性の点でも非常に優れていることがわかる。

【0073】

【発明の効果】

本発明によれば、引火の危険性がなく、短絡時に破裂・発火等の危険性もないため安全性に優れ、非水電解液の界面抵抗が小さく、低温放電特性に優れ、高電圧・高放電容量等の優れた電池性能も同時に達成した非水電解液電池を提供することができる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 引火、破裂・発火等の危険性もないため安全性に優れ、非水電解液の界面抵抗が小さく、低温放電特性に優れ、高電圧・高放電容量等の優れた電池性能も同時に達成した非水電解液電池の提供。

【解決手段】 正極と、リチウムを吸蔵・放出可能な負極と、リチウムイオン及び100°C以上に引火点を有するホスファゼン誘導体を含有する非水電解液と、を有することを特徴とする非水電解液電池である。前記非水電解液の25°Cにおける粘度が10cP以下の態様、前記非水電解液が、更に、非プロトン性有機溶媒を含有する態様、前記非プロトン性有機溶媒が、環状エステル化合物である態様、該環状エステル化合物がエチレンカーボネートである態様、前記環状エステル化合物がγ-ブチロラクトンである態様が好ましい。

【選択図】 なし

出願人履歴情報

識別番号 [000005278]

1. 変更年月日 1990年 8月27日

[変更理由] 新規登録

住 所 東京都中央区京橋1丁目10番1号
氏 名 株式会社ブリヂストン